

L1 ANSWER 3 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1994-132156 [16] WPINDEX
 DNC C1994-061178

TI Aq. resin compsn. for adhesives, primers, inks, sealants and paints -
 obtd. by adding water to prod. prepd. by graft polymerisation of
 (modified) polyolefin and chlorinated polyolefin with reactive surfactant.

DC A17 A81 A82 G02 G03 G04

PA (NISE-N) NIPPON SEISHI KK

CYC 1

PI JP 06080845 A 19940322 (199416) * 9 C08L023-26 <--
 JP 2603174 B2 19970423 (199721) 9 C08L023-26

ADT JP 06080845 A JP 1992-258937 19920902; JP 2603174 B2 JP 1992-258937
 19920902

FDT JP 2603174 B2 Previous Publ. JP 06080845

PRAI JP 1992-258937 19920902

IC ICM C08L023-26

ICS C08G081-00; C08K005-00; C08L023-02; C08L023-28; C08L051-06;
 C09D123-26; C09D151-06; C09D187-00; C09J123-26; C09J151-06

AB JP 06080845 A UPAB: 19940608

Compsn. is obtd. by (1) addn. of water to a reactant prepd. by graft
 copolymerisation of reactive surfactants, with optional addn. of reactive
 monomers to polyolefin, and chlorinated polyolefin, or modified polyolefin
 modified by unsatd. carboxylic acid, and/or acid anhydride, with optional
 addn. of basic substances, and non-reactive surfactants, before or after
 the copolymerisation.

Pref. reactive surfactants are alkyl propenyl phenol polyethylene
 oxide adduct, and/or alkyl dipropenyl phenol polyethylene oxide adduct,
 and their sulphate.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is used as paint, primer, ink, sealant or
 adhesive (claimed).

In an example, propylene - alpha-olefin copolymer (300g: 75 mol.% of
 propylene, 20 mol.% of ethylene, and 5 mol.% of 1-butene) was dissolved in
 toluene (700g), and reacted with maleic anhydride (13g) and di-t-butyl
 peroxide (12g) at 115 deg.C. for 5 hrs. to obtain maleic anhydride - graft
 copolymer. The copolymer (100g) was dissolved in toluene (200g), with
 addn. of t-butyl-peroxy isopropyl carbonate (10g) and morpholine (4.6g),
 and reacted with alkyl propenyl phenol ethylene oxide (20 mol.) adduct
 (60g) contained in toluene (120g) for 7 hrs. for graft-copolymerisation.
 Triethyl amine (4g) was added to the reactant of aq. resin compsn. contg.
 40% of solid component.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-G01A; A08-S01; A10-C03; G02-A02D; G02-A04A; G02-A05F; G03-B02D3;
G04-B02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-80845

(43) 公開日 平成6年(1994)3月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号		F I
C08L 23/26	LDA	7107-4J	
C08G 81/00	NUV	8416-4J	
C08K 5/00	KEG	7242-4J	
C08L 23/02			
23/28	LDB	7107-4J	

審査請求 未請求 請求項の数14 (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-258937

(22) 出願日 平成4年(1992)9月2日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 難波 宏彰

山口県岩国市桂町2丁目6-8-304

(72) 発明者 藤野 謙一

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(72) 発明者 木村 逸男

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(74) 代理人 弁理士 箕浦 清

(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物及びポリオレフィンの水性化方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により反応性モノマーをグラフト共重合させた反応物に、必要によっては反応の前又は後のどちらか又は両時点で、塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加し、更に上記反応物に水を添加してなる水性樹脂組成物。

【効果】 本発明の水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で塗膜の耐屈曲性においても優れている。しかも従来の界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性のある塗膜を形成することができる。更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生や環境汚染の面で優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により反応性モノマーをグラフト共重合させた反応物に、必要によっては反応の前又は後のどちらか又は両時点で、塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加し、更に上記反応物に水を添加してなる水性樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により反応性モノマーをグラフト共重合させた反応物に、必要によっては反応の前又は後のどちらか又は両時点で、塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加し、更に上記反応物に水を添加することを特徴とする水性化方法。

【請求項 3】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の反応性界面活性剤であるところの請求項 1 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 4】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の反応性界面活性剤であるところの請求項 2 記載の水性化方法。

【請求項 5】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合と水酸基を持つ反応性モノマーであるところの請求項 1 又は 3 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 6】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合と水酸基を持つ反応性モノマーであるところの請求項 2 又は 4 記載の水性化方法。

【請求項 7】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合とカルボキシル基を持つ反応性モノマーであるところの請求項 1 又は 3 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 8】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合とカルボキシル基を持つ反応性モノマーであるところの請求項 2 又は 4 記載の水性化方法。

【請求項 9】 反応性界面活性剤がラジカル反応性の二重結合とノニオン性の親水性基であるポリオキシエチレン鎖を持つ反応性界面活性剤であるところの請求項 1、3、5 又は 7 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 10】 反応性界面活性剤がラジカル反応性の二重結合とノニオン性の親水性基であるポリオキシエチレン鎖を持つ反応性界面活性剤であるところの請求項 2、4、6 又は 8 記載の水性化方法。

【請求項 11】 反応性界面活性剤がアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及び／又はアルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩であるところの請求項 1、3、5、7 又は 9 記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 12】 反応性界面活性剤がアルキルプロベニ

ルフェノールポリエチレンオキシド付加体及び／又はアルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステルの塩であるところの請求項 2、4、6、8 又は 10 記載のポリオレフィンの水性化方法。

【請求項 13】 水性ポリウレタン樹脂と請求項 1、3、5、7、9 又は 11 記載の水性樹脂組成物の内の 1 種又はそれ以上を配合することによって得られる水性樹脂組成物。

【請求項 14】 請求項 1、3、5、7、9、11 又は 13 記載の樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤、及び接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性樹脂組成物及びポリオレフィンの水性化方法に関するものであるが、本発明の水性樹脂組成物は主に塗料、プライマー、インキ、接着剤、シーリング剤用樹脂として用いることができる。また水性のアクリル、ポリエステル等の水性樹脂と配合して用いることも可能である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びプロピレン、エチレンと他の α -オレフィンの内の 2 つ以上を組み合わせた共重合体等のポリオレフィンを不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性した変性ポリオレフィン組成物や更にそれらを塩素化した酸変性塩素化ポリオレフィンは塗装材料、プライマー、インキ等に用いられている。しかし現状ではこれらの樹脂はトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤にしか溶解しないので多量の芳香族系の溶剤を使用せざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題があった。

【0003】 そこで、塩素化ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みがなされてきており、例えば特開平 1-153778 号公報、特開平 1-256556 号公報、特開平 2-284973 号公報等に開示されているが、これらには製造時に芳香族系有機溶剤が使用されておりこの芳香族系有機溶剤を完全になくすことは困難であった。また、変性ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みもなされており、例えば、特開昭 59-47244 号公報、特開平 2-286724 号公報等に開示されている。しかし、塗装、接着等において被塗物、被接着物をポリオレフィン樹脂とした場合密着性や耐水性が悪かったり塗装性が悪いなどの欠点があり、このような水性の組成物はまだ実用化されるに至っていない。また、特開平 3-182534 号公報では変性塩素化ポリオレフィンを界面活性剤を用いて水性化し更に水性ポリウレタン樹脂を配合することによって塗膜性能の向上を図っている。しかし、界面活性剤が反応性でないために水によって塗膜から活性剤成分が溶出しそれによって生じるとされる塗膜の欠陥により塗膜の耐水性が低下するという現象を引き起こしている。また、反応性界面活性

剤はこれまで乳化重合の際に用いられてきており、乳化重合においてモノマーを水中に懸濁させる為の界面活性作用を持ちかつ他のモノマーと反応するため重合物の構造に取り込まれ、結果として反応物の耐水性を改善する効果をもたらすものであった。

【0004】一方ラジカル重合性のモノマーをポリオレフィンに重合させるということは既に行われており特開昭62-256812号公報及び特開平1-146917号公報に於てはスチレン、ビニルモノマー、アクリルモノマー、メタクリルモノマー等の不飽和モノマーをポリオレフィンにグラフトする試みがなされている。しかしここで用いられているモノマーに関しては基本的に不飽和モノマーであればよく、グラフトするモノマーの持つべき官能基や界面活性能についての記述はない。

【0005】また、変性ポリオレフィンとは基材に対する密着性が良いことやそれ自体が従来水に溶けにくく疎水性を持ち安価なことからインキのバインダー、シーリング材用樹脂、ロードマーキング用樹脂としても用いられてきた。これらの用途においても有機溶剤の使用は好ましくなく、環境中への溶剤の散逸が問題となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように変性ポリオレフィンをベースとする界面活性剤を用いた水性樹脂組成物には従来、それを含む被膜形成材料を用いて形成された被膜の耐水性が低下するという問題点が付きまとっていた。本発明は反応性を有する界面活性剤をグラフト共重合するという新規な水性化方法によって単に有機溶剤を用いることなくポリオレフィン系樹脂を水性化し環境中に放出される有機溶媒を無くするだけでなく、この水性化方法によって製造された貯蔵安定性のよい水性樹脂組成物を含む被膜形成材料、接着剤等によって形成された被膜及び接着層等の耐水性、耐屈曲性、密着性等の性能を改善することのできる水性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れかつ耐水性に優れる水性樹脂組成物を鋭意検討した結果本発明に至った。

【0008】非変性及び変性ポリオレフィンの両方を包含するポリオレフィン系樹脂の水性化においては単に不飽和モノマーをグラフト重合を行った場合油性モノマーを用いた場合など水性化すらできず、単に親水性の官能基を持つというだけでは水性化はできてもその貯蔵安定性に問題があることが多く、モノマーの持つ親水性と親油性の官能基を適切に選択する必要があることが明らかとなった。そこでカルボキシル基、水酸基、スルホン基、ポリオキシエチレン基等のイオン性又はノニオン性の親水性官能基と疎水性の官能基を持ち界面活性能を有する反応性化合物である反応性界面活性剤をグラフト共

重合させる検討を行った結果本発明に至ったものである。

【0009】すなわち、本発明はポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、更には不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により反応性モノマーをグラフト共重合させた反応物に必要なよって反応の前又は後のどちらか又は両時点で、塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加し、さらに上記反応物に水を添加してなることを基本的な特徴とする水性樹脂組成物、ポリオレフィンの水性化方法及び当該水性樹脂組成物を含有することにより耐水性、貯蔵安定性、被膜の耐屈曲性の改善された塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤、及び接着剤に関するものである。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いるポリオレフィンとはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体又は、エチレンもしくはプロピレンとその他のコモノマー例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2~6の α -オレフィンコモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体であり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体のほうが好ましい。また、これらコモノマーを2種類以上共重合してもよい。塩素化ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを公知の方法で塩素化したものである。酸変性ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物でグラフト反応により変性を行ったポリオレフィンである。

【0011】使用する水性化原料樹脂としてのポリオレフィン系樹脂はグラフト反応に用いる反応性界面活性剤、反応性モノマー等の熱分解温度以下の温度で溶解するか溶剤に溶ければ基本的に本発明の水性化方法が適用できる。

【0012】酸変性に用いられるポリオレフィンはエチレンもしくはプロピレンとその他のコモノマー例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2~6の α -オレフィンコモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体であり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体のほうが好ましい。また、これらコモノマーを2種類以上共重合してもよいが、これらの中でも樹脂の物性の点でエチレン又は1-ブテンが好ましい。また、ポリプロピレン基材に被膜を形成させる場合にはプロピレン成分の割合は55モル%以上が好ましく、55モル%より少ないとポリプロピレンに対する密着性が劣り好ましくない。

【0013】ポリオレフィンの変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれら

の酸無水物等が挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%以下では水に分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%以上ではグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【0014】また、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし35000が好ましく、3000以下では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、35000以上では水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができる。

【0015】ポリオレフィンに α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、特にポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい。この方法の場合には強力な攪拌機を備えた反応缶、パンバリーミキサー、ニーダー、押出し機等を使用し、約150℃以上約300℃以下の温度で α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物とラジカル発生剤とを添加して反応させ、生成物は公知の方法によってペレット化する。別の方法として、ポリオレフィンをキシレン等の有機溶剤に加熱溶解させラジカル発生剤の存在下に反応させるという方法で行うこともできるが、有機溶剤を除去する手間がかかることや有機溶剤が残留することがあるので好ましくない。

【0016】ポリオレフィンの酸変性反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中から適宜選択することができるが、特に有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキシン-3,ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられ、反応温度によって選択して使用することができる。

【0017】本発明において塩基性物質を添加するのは、カルボキシル基、スルホン基等の親水性基をイオン化して水への分散を良好にするためであり、使用する反応性界面活性剤、非反応性界面活性剤が既に塩基で中和されている場合には添加しなくてよい場合がある。塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、

エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*N*、*N*-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。

【0018】使用する塩基の種類によって樹脂の親水性度合も異なってくるので、条件によって適宜選択する必要がある。使用する塩基性物質の量は酸変性ポリオレフィンのカルボキシル基に対し当量の0.3~1.5倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5~1.2倍である。また、これらの塩基性物質の添加において、必要に応じてラジカルグラフト反応の前に添加しておいてもよいし、グラフト反応後に添加してもよい。

【0019】本発明において用いられる反応性界面活性剤としては一般的に反応性界面活性剤又は反応性乳化剤として用いられるものでもよいが好ましくは特開平4-53802号公報、特開平4-50204号公報に示されるアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体、アルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩、特開昭62-100502号公報、特開昭62-221431号公報に示されるアリルアルキルフェノールポリエチレンオキシド付加体、アリルジアルキルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩が挙げられる。その中でもアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体、同30モル付加体、同50モル付加体（アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、第一工業製薬製）及びアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩、同20モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩（アクアロンHS-10、HS-20、第一工業製薬製）が好ましい。また、複数の反応性界面活性剤を組み合わせることもできる。

【0020】必要によって使用することのできる非反応性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール（プルロニック型）、アルキロールアミド、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステルなどのノニオン型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのほかカルボン酸塩、リン酸エステル塩なども例示することのできるアニオン型界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤など及びこれらを2種類以上の混合したものを使用できる。しかし非反応性界面活性剤を多量に添加すると耐水性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明において用いることのできる反応性

モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル等のアクリル系モノマー、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等ビニルエステル系モノマー、マレイン酸メチル、無水マレイン酸などが挙げられる。反応性モノマーはそれ自体ラジカル反応によって酸変性したポリオレフィンにグラフト共重合することができるが、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタアクリレート等のラジカル反応性二重結合と水酸基を両方持つ反応性モノマーの場合には水酸基を利用してラジカル反応の前に前もって酸変性ポリオレフィン溶液に添加しエステル化反応によってグラフト共重合させておくこともできる。この場合エステル化反応にあたらなかったラジカル反応性二重結合を利用して反応性界面活性剤をグラフト共重合することが

【0022】またラジカル反応によるグラフト反応開始剤としては公知のものでよく特に有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3, ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられ、反応温度によって選択して使用する。アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、またレドックス系の開始剤も使用できる。またそれらを組み合わせて使用してもよい。

【0023】水性化反応方法

本発明に用いる水性化原料としてのポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、変性ポリオレフィンは公知の方法で製造されたもので良く、水性化原料としての樹脂の融点又は溶剤への可溶性以外の要因においては原料の製造方法、変性度合によって本発明の水性化方法はなんらの制限も受けない。

【0024】本発明における反応界面活性剤のグラフト方法としては、水性化原料樹脂（ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィン）を加熱溶解しそこへ反応開始剤（ラジカル発生剤）と反応性界面活性剤を添加することによりグラフト共重合を行ってもよい（溶液反応法）し、水性化原料樹脂をトルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解した後反応開始剤と反応性界面活性剤を添加してもよい（溶液反応

法）。

【0025】溶液反応法

ポリオレフィンに反応性界面活性剤をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、ポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うこともできる。この方法の場合には強力な攪拌機を備えた反応缶、パンバリミキサー、ニーダー、押出し機等を使用し、水性化樹脂原料の融点以上の温度約80℃以上約300℃以下の温度で水性化樹脂原料100部に対し反応性界面活性剤5部～150部とラジカル発生剤1部～20部、必要に応じて反応性モノマー5部～100部とを逐次添加して反応させる。反応温度は水性化原料樹脂の融点、反応開始剤（ラジカル発生剤）分解速度、反応性界面活性剤の分解温度、グラフト率等を考慮して決定することが望ましい。反応時間はグラフト率、未反応モノマーの残存率から最適値を決定するが30分から10時間が好ましい。反応物を100℃まで冷却後攪拌しながら90℃の水を添加するか又は攪拌している水中に反応物を投入して水性化樹脂を得る。反応物に必要なに応じて添加する塩基性物質、非反応性界面活性剤はグラフト反応前の溶解樹脂に添加してもよいし、グラフト反応後水を添加する前に加えてもよい。また、あらかじめ必要に応じて添加する塩基性物質、非反応性界面活性剤を水に必要量添加しておいてもよい。

【0026】溶液反応法

別の方法として、ポリオレフィンをキシレン等の有機溶剤に加熱溶解させラジカル発生剤の存在下に反応させるという方法で行うこともできる。水性化原料樹脂をトルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解しラジカル発生剤を添加し室温から160℃の温度で反応性界面活性剤、必要に応じては反応性モノマーを徐々に添加する。反応時間は1時間から18時間が適当であるがグラフト率、未反応モノマーの残存率から最適値を決定する。反応終了後溶剤を減圧除去した後反応物を攪拌中の水の中に添加するか又は反応物に徐々に水を添加し転相法によって水性樹脂組成物を得る。反応物に添加する塩基性物質、必要に応じて添加する非反応性界面活性剤はグラフト反応前の樹脂溶液に添加してもよいし、グラフト反応後水を添加する前に加えてもよい。また、あらかじめ塩基性物質、必要に応じて添加する非反応性界面活性剤を水に必要量添加しておいてもよい。

【0027】溶液反応法、溶液反応法どちらの反応方法においても反応物中に残る未反応の反応性界面活性剤は限外濾過、UF膜処理によって取り除くことが可能である。また、未反応の反応性モノマーは溶液反応法においては溶媒を減圧溜去する際に取り除くことが可能であるし、溶液反応法においては反応終了後減圧溜去可能である。更に一旦水性液としてからではフラッシュエバポレーターを用いた減圧溜去、蒸気ストリッピングによって

も取り除くことができる。

【0028】水性変性ポリオレフィン樹脂組成物に水性ポリウレタンを配合して用いることにより塗膜の耐水性、密着性を改善することができる。この水性ポリウレタンとしては市販の水性ポリウレタン樹脂を用いることができるがその選定に当っては水性ウレタン樹脂のみによって被膜を形成させ、それを耐熱水性試験（処理条件：80℃、2時間、酢酸によってpH 4.0に調製した水に浸漬した後、130℃1時間乾燥）、耐湿性試験（70℃、95%RHの湿熱オープン中に200時間放置）した後試験前と試験後の抗張力、伸度の変化が25%以下、目視による塗膜の白化現象のないものを使用することが望ましい。

【0029】このようにして水に分散させた本発明の樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており、塗装や接着の際のプライマーとして優れているだけでなく水性塗料のビヒクル樹脂、水性接着剤、水性インキのバインダー樹脂、シーリング材用樹脂としても応用することができる。更に本発明の水性樹脂組成物はそのままでも顔料を混ぜてもよく、他の水性樹脂をブレンドしてもよい。

【0030】

【作用】本発明の水性樹脂組成物は不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンを成分の一つとしている為、ポリオレフィンに対する密着性に優れているだけでなく、更に水性化に用いた界面活性剤が反応性を有するため反応により界面活性剤成分が形成される被膜に固定され被膜形成後の耐水性を著しく改善する効果を見出ししている。

【0031】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0032】（試作例-1）攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分75モル%、エチレン成分20モル%、1-ブテン成分5モル%、重量平均分子量25000）300gをトルエン 700gに加熱溶解させた後、系の温度を115℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとラジカル発生剤としてジ- t -ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させ、その後3時間熟成を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

【0033】（試作例-2）攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体（プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、重量平均分子量68000）300gを加熱溶解させた後、系の温度を180℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸40gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキシド5gをそれ

ぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量9.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。GPCにより測定された重量平均分子量は26000であった。重量平均分子量の測定においては東ソー製HPLC-8020にカラムTSK-GELを付け、試料をTHF（テトラヒドロフラン）に溶解し、40℃で測定し、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から分子量を求めた。

【0034】（実施例-1）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン 200gに110℃で加熱溶解し t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10g、モルホリン 4.6gを添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体60gのトルエン（120g）溶液を3時間かけて滴下した後、後反応を4時間行うことによりグラフト共重合反応を行った。反応液に含まれるトルエンを減圧溜去した後、トリエチルアミン4gを加え、攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分40%）を得た。

【0035】（実施例-2）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン 200gに110℃で加熱溶解し t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10g、モルホリン 9.6gを添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体（第一工業製薬製、アクアロンRN-20）60gのトルエン（120g）溶液を3時間かけて滴下した後、後反応を4時間行うことによりグラフト共重合反応を行った。反応液に含まれるトルエンを減圧溜去した後、トリエチルアミン4gを加え、攪拌しながら水を添加して水性化反応液（固形分25%）を得た。水性化反応液を分画分子量5000の限外濾過膜で48時間処理した後再濃縮し固形分40%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。グラフト量は対原料樹脂45重量%であった。

【0036】（実施例-3）実施例-2と同様な操作でアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体の代りにアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体（第一工業製薬製、アクアロンRN-30）を60g添加して反応させ水性酸変性ポリオレフィン樹脂（固形分40%、グラフト量43重量%）を得た。

【0037】（実施例-4）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン 200gに110℃で加熱溶解し t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10g、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩65gのトルエン（130g）溶液を3時間かけて滴下した後、後反応を4時間行うことによりグラフト共重合反応を行った。反応液

に含まれるトルエンを減圧溜去した後、モルホリン 9.6 g を添加し、攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分40%）を得た。

【0038】（実施例-5）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100 g を 110℃で加熱溶解し t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10 g、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、アクアロンHS-20）65 g を 3時間かけて添加した後、後反応を 4時間行うことによりグラフト共重合反応を行った。反応後モルホリン 9.6 g を添加し、攪拌しながら水を添加して水性化反応液（固形分20%）を得た。これを実施例1と同様な操作で精製した後濃縮して固形分40%、グラフト量50重量%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0039】（実施例-6）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100 g をトルエン 200 g に 110℃で加熱溶解し 2-ヒドロキシエチルアクリレート20 g を添加し 1時間攪拌した。そこへ t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10 g を添加した後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体60 g を用いて以下実施例-2と同様の操作でグラフト反応、トルエン溜去を行った後モルホリン 9.6 g を添加した。以下実施例-2と同様な操作を行って精製し水性酸変性ポリオレフィン樹脂（固形分40%、グラフト量56wt%）を得た。

【0040】（実施例-7）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100 g をトルエン 200 g に 110℃で加熱溶解し、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10 g を添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体の硫酸エステルのアンモニウム塩60 g を用いて以下実施例-1と同様の操作を行い固形分40%の水性樹脂組成物を得た。

【0041】（実施例-8）実施例-4で得られた樹脂固形分 100 g に対しノニオン性エステル系水性ウレタン樹脂スーパーフレックスE2000（第一工業製薬製）を50 g 添加し、攪拌しながら水を添加して固形分40%の水性樹脂組成物を得た。

【0042】（実施例-9）実施例-6と同様な操作で 2-ヒドロキシエチルアクリレートの代りに2-ヒドロキシエチルメタクリレート20 g を用いて水性樹脂組成物（固形分45%、グラフト量55wt%）を得た。得られた樹脂固形分 100 g に対しノニオン性エステル系水性ウレタン樹脂スーパーフレックスE2000（第一工業製薬製）を50 g 添加し、攪拌しながら水を添加して固形分40%の水性樹脂組成物を得た。

【0043】（実施例-10）実施例-6と同様な操作でアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体60 g の代りに反応性界面活性剤ラムテルS-

180A（花王製）20 g を用いてグラフト反応を行いトルエン溜去、モルホリン添加を行った後90℃の温水を添加して水性樹脂組成物（固形分40%）を得た。

【0044】（実施例-11）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、塩素化ポリプロピレン樹脂 スーパークロン803 MW（山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液）500 g を 100℃で加熱し t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10 g を添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩35 g のトルエン(200 g) 溶液を 3時間かけて添加した。その後反応を 4時間行った後トルエンを減圧溜去した。100℃で攪拌しながらトリエタノールアミン 4 g を加え水を徐々に添加して水性反応液を得た。以下実施例-3と同様の操作を行い水性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物（固形分45%、グラフト量30wt%）を得た。

【0045】（実施例-12）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体（プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、重量平均分子量26000）100 g をトルエン 400 g に 100℃で加熱溶解し t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10 g を添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩35 g のトルエン(200 g) 溶液を 3時間かけて添加した。その後反応を 4時間行った後トルエンを減圧溜去した。100℃で攪拌しながらトリエタノールアミン 4 g を加え水を徐々に添加して水性反応液を得た。以下実施例-3と同様の操作を行い水性ポリオレフィン樹脂（固形分45%、グラフト重量27wt%）を得た。

【0046】（比較例-1）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100 g を 110℃で加熱溶解しモルホリン 4.6 g を添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル（日本油脂製、NS-208.5）10 g を添加した。攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分40%）を得た。

【0047】（比較例-2）試作例-1と同様な4つロフラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100 g を 110℃で加熱溶解しモルホリン 9.6 g を添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル（日本油脂製、NS-212）15 g を添加した。攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分40%）を得た。

【0048】（比較例-3）塩素化ポリプロピレン樹脂 スーパークロン803 MW（山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液）500 g を 110℃に加熱しモルホリン 9.6 g を添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル（日本油脂製、NS-212）15 g を添加した。トルエンを減圧

溜去した後、100℃で攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分40％）を得た。

【0049】実施例-1～-12、比較例-1～-3の水性分散体の貯蔵安定性試験結果、密着性試験結果、及び耐ガソリン性試験結果を表1に示した。なお試験方法は次の通りである。

【0050】実施例-1～-12、比較例-1～-3で調製した水性樹脂組成物を固形分10％に希釈してポリプロピレン板にスプレー塗布し、80℃で30分から2時間強制乾燥した。膜厚は10～15μmに調製した。次に、2液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温に放置した後、熱風乾燥器を用いて80℃で40分強制乾燥した。得られた塗装板を室温で1日放置した後、以下の塗膜の試験を行った。

【0051】密着性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて1ミリ間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に5回引き剥し、残

存するゴバン目の数を数えた。

【0052】耐ガソリン性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、ガソリン（日石、ハイオクタンガソリン）に4時間浸漬後塗膜の状態を目視にて観察した。

【0053】耐水性試験

40℃の温水に塗装板を48時間浸漬し塗膜の状態を調べた。

【0054】耐屈曲性試験

塗装板を1φインチマンドレルで180度折り曲げ、塗膜の状態を調べた。試験は室温と-20℃で行った。

【0055】貯蔵安定性試験

容量250mlのガラス容器に調製した水性樹脂組成物試料（固形分25％）を入れ、室温にてエマルジョン相からの上部への水相の分離度合、樹脂凝集物の生成度の経時変化を比較した。

【0056】

【表1】

	水性化 原料樹脂	密着 性	耐 ガソリン 性	耐水 性	貯 蔵 安定性	折り曲げ		グラフト重量 (対原料樹脂) wt%
						室温	-20℃	
実施例-1	試1	○	◎	△	◎	◎	○	—
-2	"2	◎	◎	○	◎	○	△	45
-3	"2	◎	○	○	○	○	△	43
-4	"2	○	○	△	◎	◎	○	—
-5	"2	○	○	○	○	○	△	50
-6	"2	◎	○	◎	◎	◎	○	56
-7	"2	○	○	△	◎	◎	○	—
-8	"2	△	○	◎	◎	◎	◎	—
-9	"2	○	○	◎	◎	◎	◎	55
-10	"2	○	○	△	△	○	△	—
-11	スーパークロン 803MW	◎	○	○	○	△	×	30
-12	AP0 ¹⁾	△	×	△	○	△	×	27
比較例-1	試1	△	×	×	×	×	×	
-2	"2	○	×	×	×	△	×	
-3	スーパークロン 803MW	○	△	△	×	×	×	

1) AP0：プロピレン-ブテン-エチレン共重合体 (MW26000)

◎非常に良好、○良好、△やや悪い、×悪い、××非常に悪い

【0057】

【発明の効果】本発明のポリオレフィンの水性化方法はポリオレフィン系樹脂（ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変

性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィン）に有効に応用でき、更に本発明の方法により調製されたポリオレフィン系樹脂の水性液は貯蔵安定性も良い。本発明の方法に塩素化ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン

を水性化原料とする水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で塗膜の耐屈曲性においても優れている。しかも従来の界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性

のある塗膜を形成することができる。更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³

C 0 8 L 51/06

識別記号

L L D

庁内整理番号

7142-4 J

F I

技術表示箇所